

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 466 915**

51 Int. Cl.:

C09J 133/00 (2006.01)
C09J 133/08 (2006.01)
C09J 133/10 (2006.01)
C09J 133/12 (2006.01)
C09J 175/00 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)
C09J 175/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2011** **E 11722835 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014** **EP 2580297**

54 Título: **Etiqueta sin papel soporte**

30 Prioridad:

08.06.2010 EP 10005881

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.06.2014

73 Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Str. 10
40789 Monheim, DE

72 Inventor/es:

BÜCHNER, JÖRG;
KRAUS, HARALD;
NAZARAN, PANTEA y
DIJKSTRA, DIRK

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 466 915 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Etiqueta sin papel soporte

La invención se refiere a una composición adhesiva acuosa que contiene al menos un polímero de acrilato con una temperatura de transición vítrea $T_g > +50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y al menos un poliuretano o polímero de poliuretano-poliurea amorfo con una temperatura de transición vítrea $T_g < +10\text{ }^{\circ}\text{C}$, al uso de las composiciones adhesivas para la fabricación de capas adhesivas activadas por calor y formaciones planas que contienen capas adhesivas basadas en la composición adhesiva.

Las etiquetas están revestidas con una capa adhesiva sensible a la presión sobre una cara. Los adhesivos sensibles a la presión son por definición pegajosos a temperatura ambiente. Se pueden aplicar a la hoja de sustrato en forma de una dispersión acuosa, una preparación que contiene disolventes o una fusión en caliente. Para las aplicaciones industriales las etiquetas se emplean en forma de rollos (rollos grandes). Debido a la pegajosidad permanente de la capa adhesiva los rollos tienen que estar protegidos contra el bloqueo mediante inserción de un papel de liberación (por ejemplo papel de silicona). El uso de un papel de liberación o una película de liberación conduce a los costes para el uso de materias primas así como a los costes adicionales para la eliminación del papel de liberación o la película de liberación.

Por lo tanto en años recientes se han hecho esfuerzos crecientes para dispensar con el papel de liberación o la película de liberación. Al hacerlos, principalmente se concentró el trabajo en el desarrollo de revestimientos anti-adhesivos para la finalización de la cara superior de la etiqueta. Esto se destina a evitar el bloqueo de los rollos. La aplicación de un revestimiento anti-adhesivo a la cara superior de la etiqueta, sin embargo, implica costes adicionales. A modo de ejemplo, el documento US 6.074.747 desvela revestimientos anti-adhesivos para etiquetas, cintas adhesivas y sellos de correos de silicona, fluoroacrilato y poliuretano para evitar un papel de liberación.

El documento US 5.354.588 desvela un revestimiento ligado que facilita la adherencia del adhesivo sensible a la presión al sustrato. Esto se destina a evitar la transferencia del adhesivo sensible a la presión a la cara sin adhesivo durante el desenrollado del material de la etiqueta. Estas sustancias adhesivas sensibles a la presión se basan en polímero de acrilato.

El documento DE 19 724 648 A1 desvela la aplicación del revestimiento sensible a presión en la aplicación a pantallas en combinación con un revestimiento anti-adhesivo que tiene una rugosidad de al menos $1\text{ }\mu\text{m}$. Esto facilita el desenrollar las etiquetas sin usar un papel de liberación. La aplicación de pantalla se puede hacer con adhesivos de dispersión, pero preferentemente con adhesivos de fusión por calor, con las formulaciones típicas usadas para aplicaciones de adhesivos sensibles a la presión produciéndose con caucho sintético y natural así como con acrilatos.

El documento DE 10 227 084 A1 describe material de etiquetas de rollo grande sin un papel de liberación, usando una laca de liberación sobre la cara de la estructura de la etiqueta opuesta a la capa adhesiva. Usar de la laca de liberación evita el bloqueo del material del rollo. Se aplican los adhesivos de acrilato sensibles a la presión descritos en el documento DE 1 569 898 A1.

Todos estos procedimientos tienen el inconveniente de que el propio adhesivo no está libre del bloqueo y por lo tanto se requieren capas adicionales.

El documento US 2007/0054117 desvela papeles adhesivos termosellables revestidos con polímeros de dispersión activados por calor y adaptados para la aplicación de "etiqueta sin papel soporte", entre otras. Con el fin de evitar el bloqueo, se requieren polímeros con una temperatura de fusión $> 220\text{ }^{\circ}\text{F}$ ($104,4\text{ }^{\circ}\text{C}$) y una temperatura de transición vítrea $T_g > 50\text{ }^{\circ}\text{F}$ ($+10\text{ }^{\circ}\text{C}$). El inconveniente es que, debido a estas propiedades de polímero, los papeles adhesivos se pueden sellar solamente a temperaturas y presiones altas.

De este modo un objetivo de la presente invención era proporcionar una composición adhesiva acuosa que cuando se use en capas adhesivas sobre rollos no conduzca a un bloqueo de las capas de la etiqueta incluso a altas tensiones de bobinado y a temperaturas de hasta $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, sin requerir un papel de liberación y que al mismo tiempo pueda activarse a temperaturas $< 90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El objetivo se logró proporcionando una composición adhesiva acuosa que contiene al menos un polímero de acrilato con una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo entre $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$ y al menos un poliuretano o polímero de poliuretano-poliurea amorfo con una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$, determinándose la temperatura de transición vítrea por medio de una medición de CBD de acuerdo con el documento DIN 65467 a una velocidad de calentamiento de 20 K/min .

Preferentemente, el polímero de acrilato tiene una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo entre $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferentemente en el intervalo entre $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Preferentemente, el poliuretano o polímero de poliuretano-poliurea tiene una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferentemente en el intervalo entre $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La temperatura de transición vítrea se determina mediante Calorimetría de Barrido Diferencial (CBD) de acuerdo con el estándar del documento DIN 65467 a una velocidad de calentamiento de 20 K/min con una definición de T_g como la temperatura de punto medio (procedimiento de tangente).

- 5 Por debajo de la temperatura de transición vítrea, los polímeros amorfos son frágiles y rígidos. Esta propiedad se debe a la inmovilidad de las cadenas de polímero "congeladas". Cuando la temperatura de transición vítrea se excede las cadenas moleculares se hacen movibles entre sí y el polímero se ablanda, el grado de ablandamiento depende del tipo de polímero, el peso molecular del polímero y la temperatura. Al contrario que los polímeros semicristalinos, los polímeros amorfos muestran solamente una fase de transición vítrea durante la transición del estado frágil, rígido al estado gomoso blando en la medición de CBD de acuerdo con DIN 65467. Un máximo de fusión que indica una semicristalinidad del polímero no se produce en las mediciones de CBD.

Preferentemente, la composición adhesiva contiene del 10 al 90 % en peso de polímero de acrilatos y 10 al 90 % en peso de poliuretano o polímeros de poliuretano-poliurea; más preferentemente, la composición adhesiva contiene 30 al 60 % en peso de polímero de acrilatos y 40 al 70 % en peso de poliuretano o polímeros de poliuretano-poliurea.

- 15 Las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención tienen preferentemente un contenido en materia sólida del 10 al 70 % en peso, más preferentemente 25 al 60 % en peso y lo más preferentemente 35 al 55 % en peso.

- 20 En una realización preferida, los componentes de la composición adhesiva se seleccionan de tal manera que después de su uso para la fabricación de las capas adhesivas activadas por calor, el módulo de almacenamiento G' de las capas adhesivas activadas por calor a 50 °C –según se mide en el intervalo de frecuencia entre 1 rad/s y 100 rad/s– es siempre superior al módulo de pérdida G'', estando el valor para el módulo de almacenamiento G' a 1 rad/s entre 1 * 10⁵ Pa y 1 * 10⁸ Pa y más preferentemente entre 1 * 10⁵ Pa y 1 * 10⁶ Pa.

- 25 A 70 °C, el valor para el módulo de almacenamiento G' de las capas adhesivas activadas por calor es inferior al módulo de pérdida G'' o el valor para el módulo de almacenamiento G' corresponde al módulo de pérdida G'' en el intervalo de frecuencia entre 1 rad/s y 100 rad/s en un punto (tan δ = 1), estando preferentemente el valor para el módulo de almacenamiento G' a 1 rad/s entre 1 * 10⁴ Pa y 1 * 10⁷ Pa y más preferentemente entre 1 * 10⁵ Pa y 1 * 10⁶ Pa.

A 90 °C, el módulo de almacenamiento G' en el intervalo de frecuencia completa entre 1 rad/s y 100 rad/s está siempre por debajo del módulo de pérdida G'', estando preferentemente el valor para el módulo de almacenamiento G' a 1 rad/s entre 1 * 10³ Pa y 1 * 10⁶ Pa y más preferentemente entre 1 * 10³ Pa y 1 * 10⁵ Pa.

- 30 Preferentemente, la capa adhesiva activada por calor tiene a 50 °C un módulo de almacenamiento G' a 1 rad/s de entre 1 * 10⁵ Pa y 1 * 10⁸ Pa, a 70 °C un módulo de almacenamiento G' de entre 1 * 10⁴ Pa y 1 * 10⁷ Pa y a 90 °C un módulo de almacenamiento G' a 1 rad/s de entre 1 * 10³ Pa y 1 * 10⁶ Pa.

Preferentemente, el poliuretano o polímero de poliuretano-poliurea tiene un peso molecular medio ponderado en el intervalo entre 15.000 y 150.000 g/mol, más preferentemente en el intervalo entre 20.000 y 80.000 g/mol, lo más preferentemente en el intervalo entre 25.000 y 45.000 g/mol.

- 35 Preferentemente, el poliuretano o polímero de poliuretano-poliurea en la dispersión tiene un diámetro medio de partícula en el intervalo entre 30 y 400 nm, más preferentemente en el intervalo entre 100 y 300 nm, lo más preferentemente en el intervalo entre 150 y 280 nm. El diámetro de partícula se determina mediante espectroscopia de correlación por láser (aparato: Malvern Zetasizer 1000, Malvern Instruments LTD) y se proporcionan los promedios de Z.

- 40 El poliuretano o polímero de poliuretano-poliurea contiene como componentes estructurales:

(A) al menos un componente diol y/o poliol,

(B) al menos un componente di- y/o poliisocianato,

(C) al menos un componente que tiene grupos sulfonato y/o carboxilato,

(D) compuestos mono-, di- y/o tri-amino-funcionales y/o hidroxiamino-funcionales, según sea apropiado,

- 45 (E) otros compuestos reactivos de isocianato, según sea apropiado.

Los componentes diol y/o poliol A) adecuados son compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos con isocianatos y que tienen un peso molecular promedio de 62 a 18.000, preferentemente 62 a 4.000 g/mol. Ejemplos de componentes estructurales adecuados son poliéteres, poliésteres, policarbonatos, poliacetonas y poliamidas. Los polioles A) preferidos tienen 2 a 4, más preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo, lo más preferentemente 2 grupos hidroxilo. Se pueden concebir también mezclas de diferentes compuestos de este tipo.

Polioles de poliésteres posibles incluyen en particular dioles de poliésteres lineales y polioles de poliésteres ligeramente ramificados de manera que se puedan preparar de una manera conocida a partir de ácidos di- o

5 policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos tales como ácido succínico, metilsuccínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, nonano dicarboxílico, decano dicarboxílico, tereftálico, isoftálico, o-ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, ciclohexano-dicarboxílico, maleico, fumárico, malónico o trimelítico así como anhidridos de ácidos tales como anhidridos de ácido o-ftálico, trimelítico o succínico o sus mezclas con alcoholes

10 polihídricos tales como etanodiol, di-, tri-, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, di-, tri-, tetrapropilenglicol, 1,3-propanodiol, butanodiol-1,4, butanodiol-1,3, butanodiol-2,3, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-dihidroxiciclohexano, 1,4-dimetilolciclohexano, octanodiol-1,8, decanodiol-1,10, dodecanodiol-1,12 o sus mezclas, usando también polioles funcionales mayores tales como trimetilolpropano, glicerina o pentaeritrita, cuando sea apropiado. Por supuesto, también se pueden concebir compuestos cicloalifáticos y/o aromáticos di- y

15 polihidroxilo para la fabricación de los polioles de poliésteres. En lugar del ácido policarboxílico libre, los anhidridos de ácidos policarboxílicos correspondientes o los ésteres de ácido policarboxílico correspondientes de alcoholes de orden bajo o sus mezclas también se pueden usar para la fabricación de los poliésteres.

Por supuesto, los polioles de poliésteres pueden ser homo- o copolímeros de lactonas que preferentemente se obtienen mediante la adición de lactonas o mezclas de lactonas tales como butirolactona, ϵ -caprolactona y/o metil- ϵ -caprolactona a moléculas de partida difuncionales o más funcionales adecuadas tales como los alcoholes

20 polihídricos, de peso molecular bajo mencionados anteriormente como los componentes estructurales para polioles de poliésteres. Se prefieren los polímeros correspondientes de ϵ -caprolactona.

Particularmente preferidos son los polioles de poliésteres que contienen ácido isoftálico y/o ácido tereftálico y otros ácidos dicarboxílicos así como 2,2-dimetil-1,3-propanodiol y/o etilenglicol y/o butanodiol y/o hexanodiol, cuando sea apropiado, como componentes estructurales.

25

Los más particularmente preferidos son polioles de poliésteres que contienen ácido isoftálico, ácido adípico y 2,2-dimetil-1,3-propanodiol como componentes estructurales.

Policarbonatos que tienen grupos hidroxilo son también componentes A) polihidroxilo, por ejemplo del tipo que se puede preparar mediante reacción de dioles tales como 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol con carbonatos de diarilo

30 tales como carbonato de difenilo, carbonatos de dialquilo tales como carbonato de dimetilo o fosgeno. La resistencia a hidrólisis de los adhesivos de dispersión de poliuretano o poliuretano-urea se puede mejorar al menos en parte usando policarbonatos que tienen grupos hidroxilo.

Polioles de poliésteres adecuados son, por ejemplo, los productos de poliadición de los óxidos de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, epiclorohidrina así como su coadición y productos de

35 injerto así como los polioles de poliésteres obtenidos mediante condensación de alcoholes polihidroxílicos o sus mezclas y mediante alcoxilación de alcoholes polihidroxílicos, aminas y aminoalcoholes. Los homopolímeros, copolímeros y polímeros de injertos de óxido de propileno y de óxido de etileno que están disponibles mediante la adición de los epóxidos mencionados a di- o trioles de peso molecular bajo, mencionados anteriormente como los componentes estructurales para polioles de poliésteres, o a polioles de peso molecular bajo funcionales mayores

40 tales como pentaeritrita o azúcares o a agua son polioles de poliésteres adecuados como los componentes estructurales A).

Los di- o polioles funcionales mayores A) particularmente preferidos son polioles de poliésteres, polilactonas y policarbonatos.

Los di- o polioles funcionales mayores A) más particularmente preferidos son polioles de poliésteres.

Otros componentes A) adecuados son dioles, trioles y/o tetraoles de peso molecular bajo tales como etanodiol, di-, tri-, tetraetilenglicol, 1,2- propanodiol, di-, tri-, tetrapropilenglicol, 1,3-propanodiol, butanodiol-1,4, butanodiol-1,3, butanodiol-2,3, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-dihidroxiciclohexano, 1,4-

45 dimetilolciclohexano, octanodiol-1,8, decanodiol-1,10, dodecanodiol-1,12, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexano-dimetanol, 1,4-, 1,3-, 1,2-dihidroxibenceno o 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), TCD-diol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, dipentaeritrita o sus mezclas, si es apropiado, usando dioles o trioles adicionales no mencionados.

Los productos de reacción de los polioles mencionados, particularmente de los polioles de peso molecular bajo, con óxido de etileno y/o propileno también se pueden emplear como los polioles.

Los componentes A) de peso molecular bajo tienen un peso molecular de 62 a 400 g/Mol y preferentemente se emplean en combinación con los polioles de poliésteres, polilactonas, poliésteres y/o policarbonatos mencionados

50 anteriormente.

El componente poliol A) está contenido en el poliuretano de acuerdo con la invención al 20 al 95, preferentemente al 30 al 90 y más preferentemente al 65 al 88 % en peso.

Como componentes B) son adecuados cualesquiera compuestos orgánicos que contengan al menos dos grupos isocianato libres por molécula. Preferentemente, se usan diisocianatos $Y(NCO)_2$, en los que Y representa un radical hidrocarburo alifático divalente que tiene 4 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático divalente

55

que tiene 6 a 15 átomos de carbono, un radical hidrocarburo aromático divalente que tiene 6 a 15 átomos de carbono, o un radical hidrocarburo aralifático divalente que tiene 7 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de tales diisocianatos preferentemente usados son diisocianato de tetrametileno, diisocianato de metilpentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= IPDI, diisocianato de isoforona), 4,4'-diisocianato-diciclohexil-metano, 4,4'-diisocianato-diciclohexilpropano-(2,2), 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenil-metano, 2,2'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de p-xilileno, diisocianato de p-isopropilideno así como las mezclas que consisten en estos compuestos.

Por supuesto, también es posible usar en parte los poliisocianatos funcionales mayores conocidos *per se* en la química de poliuretano o los poliisocianatos modificados conocidos *per se* tales como aquellos que tienen grupos carbodiimida, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos uretano y/o grupos de biuret.

Además de estos diisocianatos sencillos, son también adecuados aquellos poliisocianatos que contienen heteroátomos en el radical que une los grupos isocianato y/o tienen una funcionalidad de más de 2 grupos isocianato por molécula. Los primeros, por ejemplo, son poliisocianatos preparados por la modificación de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos simples con una estructura uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, carbodiimida, imino-oxadiazin diona y/o oxadiazin triona. Un ejemplo de un poliisocianato no modificado con más de 2 grupos isocianato por molécula es 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (nonanotriisocianato), por ejemplo.

Diisocianatos B) preferidos son diisocianatos alifáticos y aralifáticos tales como diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-diciclohexil-metano, 4,4'-diisocianato-diciclohexilpropano-(2,2), así como las mezclas que consisten en estos compuestos que opcionalmente pueden contener proporciones de 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno.

Componentes B) particularmente preferidos son diisocianato de hexametileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-diciclohexil-metano, 2,4-diisocianatotolueno y 2,6-diisocianatotolueno así como sus mezclas.

El más particularmente preferido como el componente B) es 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano.

El componente B) está contenido en el poliuretano de acuerdo con la invención en cantidades del 5 al 60, preferentemente del 6 al 45 y más preferentemente en cantidades del 7 al 25 % en peso.

Componentes C) adecuados que contienen grupos sulfonato o carboxilato son, por ejemplo, compuestos diamino o compuestos dihidroxi que llevan adicionalmente grupos sulfonato y/o carboxilato tales como las sales de sodio, litio, potasio, terc-amina de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico, ácido N-(3-aminopropil)-2-aminoetanosulfónico, ácido N-(3-aminopropil)-3-aminopropanosulfónico, ácido N-(2-aminoetil)-3-aminopropanosulfónico, los ácidos carboxílicos análogos, ácido dimetilol propiónico, ácido dimetilol butírico, los productos de reacción en el sentido de condensación de Michael de 1 Mol de diamina tales como 1,2-etano diamina o isoforona diamina con 2 moles de ácido acrílico o ácido maleico.

Los componentes C) preferidos son sulfonato de N-(2-aminoetil)-2-aminoetano o propionato de dimetilol.

Preferentemente, los ácidos se emplean directamente en su forma de sal como sulfonato o carboxilato. Sin embargo, también es posible añadir agentes de neutralización parcialmente o completamente durante o después de la fabricación de los poliuretanos solamente.

Terc-aminas particularmente adecuadas y preferidas para la formación de sal son, por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, etildiisopropilamina.

Otras aminas tales como amoníaco, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, metidietanolamina, aminometilpropanol y también las mezclas de las anteriormente mencionadas y también aminas adicionales también se pueden emplear para la formación de sales. Es conveniente para estas aminas que se añadan solamente después de la reacción substancial de los grupos isocianato.

También es posible emplear otros agentes de neutralización tales como hidróxido de sodio, potasio, litio, calcio para propósitos de neutralización.

El componente C) está contenido en el poliuretano de acuerdo con la invención al 0,3 al 10, preferentemente al 0,5 al 5 y más preferentemente al 0,7 al 3,75 % en peso.

Componentes D) adecuados son aminas mono-, di-, trifuncionales y/o hidroxiaminas mono-, di-, trifuncionales tales como monoaminas alifáticas y/o alicíclicas primarias y/o secundarias tales como etilamina, dietilamina, el isómero propil- y butilaminas, las monoaminas alifáticas linealmente mayores y las monoaminas cicloalifáticas tales como ciclohexilamina. Ejemplos adicionales son aminoalcoholes, es decir, compuestos que contienen grupos amino e hidroxilo en una molécula tales como etanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, 1,3-

5 diamino-2-propanol, N-(2-hidroxietil)-etilendiamina, N,N-bis(2-hidroxietil)-etilendiamina y 2-propanolamina. Ejemplos adicionales son diaminas y triaminas tales como 1,2-etanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (isoforonadiamina), piperazina, 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano y dietilentriamina. Además, se puede concebir dihidrazida de ácido adípico, hidrazina o hidrato de hidrazina. Por supuesto, se pueden emplear las mezclas de una pluralidad de los compuestos D) anteriormente mencionados, opcionalmente también conjuntamente con otros no mencionados.

Componentes D) preferidos son 1,2-etanodiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, dietilentriamina, dietanolamina, etanolamina, N-(2-hidroxietil)-etilendiamina y N,N-bis(2-hidroxietil)-etilendiamina.

10 Componentes D) particularmente preferidos son dietanolamina y N-(2-hidroxietil)-etilenediamina; es más particularmente preferida dietanolamina.

Los componentes D) como agentes de extensión de cadena preferentemente sirven para construir pesos moleculares mayores o para limitar pesos moleculares como compuestos monofuncionales y/o para insertar adicionalmente grupos reactivos adicionales tales como grupos hidroxilo libres como partes de reticulación adicionales, donde sea apropiado.

15 El componente D) está contenido en el poliuretano de acuerdo con la invención en cantidades del 0 al 10, preferentemente del 0 al 5 y más preferentemente en cantidades del 0,2 al 3 % en peso.

20 Componentes E) que se usan también opcionalmente pueden por ejemplo ser monoalcoholes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con 2 a 22 átomos de C tales como etanol, butanol, hexanol, ciclohexanol, isobutanol, alcohol bencílico, alcohol estearílico, 2-etileanol, ciclohexanol; que actúan de forma hidrofílica, poliéteres mono- o difuncionales sobre la base de polímeros de óxido de etileno o copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno que comienzan en alcoholes o aminas tales como poliéter LB 25 (Bayer Material Science AG; Alemania) o MPEG 750: metoxipolietilenglicol, peso molecular 750 g/Mol (por ejemplo, Pluriol® 750, BASF AG, Alemania); agentes de bloqueo comunes para grupos isocianato y que se pueden volver a separar a temperaturas elevadas tales como butanonoxima, dimetilpirazol, caprolactama, éster de ácido malónico, triazol, dimetiltriazol, terc-butil-bencilamina, carboxietiléster de ciclopentanona; compuestos insaturados que contienen grupos accesibles para las reacciones de polimerización tales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxibutilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, trisacrilato de pentaeritrita, productos de reacción hidroxifuncionales de monoepóxidos, bisepóxidos y/o poliepóxidos con ácido acrílico o ácido metacrílico.

30 Los componentes E) pueden estar contenidos en el poliuretano de acuerdo con la invención en cantidades del 0 al 20, preferentemente del 0 al 10 % en peso.

35 El uso del componente E) puede por ejemplo conducir a dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención que además de los grupos reactivos carboxilo contienen grupos reactivos adicionales que permiten, por ejemplo, la aplicación de diversos mecanismos de reticulación (Cura Dual) con el fin de obtener propiedades especiales tales como una curación en dos fases, opcionalmente temporalmente compensada, o una densidad de reticulación particularmente alta.

Las dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención tienen un contenido en materia sólida del 15 al 70 % en peso, más preferentemente del 25 al 60 % en peso y lo más preferentemente del 30 al 50 % en peso. El valor de pH está en el intervalo entre 4 y 11, preferentemente entre 6 y 10.

40 En una realización particularmente preferida de la presente invención, el poliuretano o polímero de poliuretano-poliurea contiene un poliéster diol que contiene ácido isoftálico, ácido adípico y 2,2-dimetil-1,3-propanodiol como componentes estructurales, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil- ciclohexano, la sal sódica de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico y dietanolaminas como componentes estructurales.

45 La fabricación de las dispersiones acuosas de poliuretano o poliuretano-urea de acuerdo con la invención se puede realizar de manera que los componentes A), B), opcionalmente C) y opcionalmente E) se transformen en una reacción de una sola o de múltiples fases en un prepolímero de isocianato funcional que posteriormente, en una reacción de una sola o de múltiples fases, se transforma opcionalmente con componente C) y opcionalmente D) y después se dispersa en o con agua, en la que el disolvente usado, si lo hay, se puede retirar parcial o completamente por destilación durante o después de la dispersión.

50 La fabricación de las dispersiones acuosas de poliuretano o poliuretano-urea de acuerdo con la invención se puede realizar en una o más fases en reacción homogénea o, en el caso de fases múltiples, parcialmente en fase dispersa. Después de la poliadición completa o parcialmente realizada se lleva a cabo una etapa de dispersión, emulsión o disolución. Posteriormente, una poliadición o modificación adicional se lleva a cabo opcionalmente en fase dispersa. Todos los procedimientos conocidos en la técnica anterior tales como fuerza de cizalla de emulsión, acetona, mezcla de prepolímero, emulsión por fusión, cetimina y procedimientos de dispersión espontánea de materia sólida o sus derivados se pueden usar para la fabricación. Un resumen de estos procedimientos se encuentra en Methoden der organischen Chemie (Methods of Organic Chemistry) (Houben-Wyl, volúmenes de extensión y continuación para la 4ª edición, volumen E20, H. Bartl y J. Falbe, Stuttgart, Nueva York, Thieme 1987, p. 1671-1682). Se prefieren los

procedimientos de emulsión por fusión, mezcla de prepolímeros y acetona. El procedimiento de acetona es particularmente preferido.

En principio, es posible pesar todos los componentes hidroxil-funcionales, después añadir todos los componentes isocianato funcionales y transformar esto en poliuretano isocianato-funcional que después se hará reaccionar con los componentes amino-funcionales. También es posible una fabricación inversa cargando en el componente isocianato primero, añadiendo los componentes hidroxil-funcionales, transformando en poliuretano y después haciendo reaccionar con los componentes amino-funcionales para formar el producto final.

De manera convencional, para la fabricación de un polímero de poliuretano en el reactor los componentes A) hidroxil-funcionales, opcionalmente C) y opcionalmente E) se cargan en primer lugar, opcionalmente se diluyen con un disolvente que es miscible con agua pero inerte a los grupos isocianato y después se homogenizan. Posteriormente, a temperatura ambiente hasta 120 °C, el componente B) se añade y se fabrica el poliuretano isocianato-funcional. Esta reacción se puede llevar a cabo en una sola fase o en una pluralidad de fases. Por ejemplo, se puede producir una reacción de fases múltiples, de manera que el componente C) y/o E) se llene primero y después de la reacción con el componente B) isocianato-funcional se añade un componente A) que después puede reaccionar con parte de los grupos isocianato todavía existentes.

Disolventes adecuados son por ejemplo acetona, metilisobutilcetona, butanona, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo, éter dimetílico de dipropilenglicol y 1-metil-2-pirrolidona, que se puede añadir no solamente al principio de la fabricación sino opcionalmente también en parte después. Se prefieren acetona y butanona. Es posible realizar la reacción a presión normal o a presión elevada. Para la fabricación del prepolímero las cantidades usadas de los componentes hidroxilo-funcionales y donde sea apropiado, los componentes amino-funcionales se seleccionan de manera que den como resultado un índice de isocianato de 1,05 a 2,5, preferentemente de 1,15 a 1,95, más preferentemente de 1,3 a 1,7.

La transformación adicional (?) Conversión, la denominada extensión de cadenas, del prepolímero isocianato-funcional con hidroxilo- y/o amino-funcional adicional, preferentemente solamente los componentes D) amino-funcionales y opcionalmente C) se efectúa de manera que un grado de transformación (¿Conversión?) del 25 al 150, preferentemente del 40 al 85 % de grupos hidroxilo y/o amino, basándose en el 100 % de grupos isocianato, se selecciona.

Con grados de transformación (conversión) de más del 100 %, que son posibles pero menos preferidos, es aconsejable hacer reaccionar componentes monofuncionales en el sentido de reacción de adición de isocianato con el prepolímero primero y posteriormente emplear los componentes de extensión de cadena di-funcional o más funcional, con el fin de obtener una integración de las moléculas de extensión de cadena tan completa como sea posible.

El grado de conversión se controla de manera convencional rastreando el contenido de NCO de la mezcla de reacción. De manera adicional, se pueden llevar a cabo mediciones espectroscópicas, por ejemplo, espectros de infrarrojo o infrarrojo próximo, determinaciones del índice de refracción así como análisis químicos tales como valoraciones de muestras tomadas.

Para la aceleración de la reacción de adición de isocianato, se pueden emplear catalizadores convencionales tal como se conocen por aquellos expertos en la técnica para la aceleración de la reacción de NCO-OH. Ejemplos son trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, óxido de dibutilestaño, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutilestaño, estaño-bis-(2-etilhexanoato) u otros compuestos metalo-orgánicos.

La extensión de cadena del prepolímero de isocianato-funcional con el componente D) y opcionalmente C) se puede realizar antes de la etapa de dispersión, durante la dispersión o después de la dispersión. La extensión de cadena preferentemente se realiza antes de la dispersión. Si el componente C) se emplea como un componente de extensión de cadena entonces una extensión de cadena con este componente antes de la etapa de dispersión es obligatoria.

La extensión de cadena se realiza de manera convencional a temperaturas de 10 a 100 °C, preferentemente de 25 a 60 °C.

El término extensión de cadena en el sentido de la presente invención también implica las reacciones de componentes D) monofuncionales, si los hay, que debido a su monofuncionalidad actúan como terminadores de cadena y de este modo no conducen a un incremento sino a una limitación del peso molecular.

Los componentes de la extensión de cadena se pueden añadir a la mezcla de reacción diluidos con disolventes orgánicos y/o con agua. La adición se puede efectuar de manera sucesiva en cualquier orden o simultáneamente mediante la adición de una mezcla.

Para fines de fabricación de una dispersión de poliuretano, el prepolímero se carga en el agua de dispersión o inversamente el agua de dispersión se agita en los prepolímeros, con fuerte acción de cizalla tal como agitación fuerte. Posteriormente, la extensión de cadena después se puede llevar a cabo si no ha tenido ya lugar en la fase

homogénea.

Durante y/o después de la dispersión, el disolvente orgánico, si lo hay, tal como acetona se retira por destilación.

El siguiente es un procedimiento de fabricación preferido:

- 5 Componente A), opcionalmente componente C) y opcionalmente componente E) y opcionalmente disolventes, se cargan primero y después se calientan hasta 20 a 100 °C. Durante la agitación, se añade el componente B) tan rápido como sea posible. Usando la exotermia, la mezcla de reacción se agita de 40 a 150 °C hasta que se logra el contenido en isocianato teórico o el contenido en isocianato cae ligeramente por debajo. Mientras se hace esto, opcionalmente se puede añadir un catalizador. Posteriormente, la mezcla se diluye hasta un contenido en materia sólida del 25 al 95, preferentemente del 35 al 80 % en peso mediante la adición de disolvente; y después se realiza la extensión de cadena añadiendo el componente E) diluido con agua y/o disolvente, de manera opcional conjuntamente con componente C), de 30 a 120 °C. Después de un período de reacción de 2 a 60 minutos, se dispersa mediante la adición de agua destilada o mediante transferencia en agua destilada cargada primero y el disolvente usado se retira por destilación parcial o completamente durante o después de la etapa de dispersión.

- 15 Las dispersiones de acuerdo con la invención se pueden emplear solas o con los agentes de unión, aditivos y auxiliares conocidos en la técnica de la tecnología de revestimiento y de adhesivos, particularmente emulsionantes y estabilizadores lumínicos tales como absorbentes de UV y aminas impedidas estéricamente (AIE) y también antioxidantes, cargas y agentes auxiliares, por ejemplo, agentes anti-sedimentación, agentes antiespumantes y/o tensioactivos, agentes de nivelación, diluyentes reactivos, agentes suavizantes, agentes neutralizantes, catalizadores, disolventes auxiliares y/o espesantes y aditivos tales como pigmentos, agentes colorantes y de enmascaramiento. También se pueden añadir agentes de pegajosidad ("pegajosos").

Los aditivos se pueden añadir a los productos de acuerdo con la invención inmediatamente antes del procesamiento. Sin embargo, también es posible añadir al menos una parte de los aditivos antes o durante la dispersión del agente de unión.

- 25 La selección y la cantidad de estas sustancias que se pueden añadir a los componentes individuales y/o a la mezcla entera se conocen en general por aquellos expertos en la técnica y se pueden confeccionar para el caso de aplicación específico o se pueden determinar mediante ensayos preliminares sencillos sin un gran gasto no razonable.

- 30 Preferentemente, el polímero de acrilato tiene un peso molecular medio ponderado P_m en el intervalo entre 10^3 y 10^6 g/mol, más preferentemente en el intervalo entre 10^4 y $5 \cdot 10^5$ g/mol, lo más preferentemente en el intervalo entre $2 \cdot 10^4$ y $2 \cdot 10^5$ g/mol.

Preferentemente, el polímero de acrilato en la dispersión tiene un diámetro de partícula promedio en el intervalo entre 40 y 200 nm, lo más preferentemente en el intervalo entre 80 y 160 nm. El diámetro de partícula se determina por espectroscopía de correlación por láser (aparato: Malvern Zetasizer 1000, Malvern Instruments LTD) y se proporcionan los promedios Z.

- 35 El contenido en materia sólida de las dispersiones de polímero de acrilato de acuerdo con la invención está entre el 25 y el 65 % en peso, preferentemente entre el 30 y el 55 % en peso, lo más preferentemente entre el 35 y el 55 % en peso. El contenido en materia sólida de una dispersión se determina en general a partir de la relación de agua a materiales de partida orgánicos.

Las dispersiones de poliácrlato usadas de acuerdo con la invención contienen:

- 40 a) 40 al 70 % en peso de estireno y / u otros compuestos aromáticos de vinilo,
b) 4 al 40 % en peso de un éster acrílico,
c) 2 al 5 % en peso de un monómero olefinicamente no saturado, ácido-funcional y
d) 10 al 40 % en peso de un éster metacrílico.

Preferentemente, las proporciones en peso de los componentes a), b), c) y d) completan hasta el 100 %.

- 45 La viscosidad de las dispersiones del polímero de acuerdo con la invención está entre 5 y 300 mPa·s, preferentemente entre 10 y 150 mPa·s, lo más preferentemente entre 15 y 100 mPa·s. La determinación de viscosidad se puede realizar con un viscosímetro de rotación VT-500 de Fa. Haake de acuerdo con el documento DIN 53019.

- 50 El pH de la dispersión se puede variar mediante la adición de cantidades definidas de una base y puede estar entre pH 3 y 12, prefiriéndose un pH de 6 a 9. Lo más comúnmente, la polimerización se efectúa en el intervalo de pH ácido; y la neutralización se efectúa después que se completa la polimerización. Sin embargo, también es posible añadir parte de la base ya en el curso de la polimerización con el fin de evitar una aglomeración, donde sea

apropiado. Como bases se pueden usar las bases inorgánicas u orgánicas conocidas por los expertos en la técnica; estas incluyen soluciones acuosas de hidróxidos alcalinos, hidróxido de amonio, aminas orgánicas tales como trietilamina o etildisopropilamina. Se prefieren los hidróxidos alcalinos e hidróxidos de amonio.

- 5 Compuestos aromáticos de vinilo a) adecuados son, por ejemplo, viniltolueno, o- y p-metilestireno, butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, estirenos halogenados tales como monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos o tetrabromoestireno. Se prefiere estireno.

- 10 Los ésteres acrílicos adecuados b) particularmente comprenden metilacrilato, etilacrilato, propilacrilato, isopropilacrilato, n-butilacrilato, sec-butilacrilato, terc-butilacrilato, pentilacrilato, hexilacrilato, heptilacrilato, octilacrilato, 2-octilacrilato, etilhexilacrilato, nonilacrilato, 2-metil-octilacrilato, 2-terc-butilheptilacrilato, 3-iso-propilheptil-acrilato, decilacrilato, undecilacrilato, 5-metilundecilacrilato, dodecilacrilato, 2-metildodecilacrilato, tridecilacrilato, 5-metiltridecilacrilato, tetradecilacrilato, pentadecilacrilato, hexadecilacrilato, 2-metilhexadecilacrilato, heptadecilacrilato, 5-iso-propilheptadecilacrilato, 5-etiloctadecilacrilato, octadecilacrilato, nonadecilacrilato, eicosilacrilato, cicloalquilacrilatos tales como ciclopentilacrilato, ciclohexilacrilato, 3-vinil-2-butilciclohexilacrilato, cicloheptilacrilato, ciclooctilacrilato, bornilacrilato, tetrahidrofurfurilacrilato e isobornilacrilato. Se prefieren etilacrilato, 15 n-butilacrilato, etilhexilacrilato, ciclohexilacrilato; etilacrilato, n-butilacrilato o etilhexilacrilato se prefieren particularmente.

- 20 Monómeros olefínicamente insaturados, ácido-funcionales c) adecuados son monómeros funcionales de sulfona, fosfato o ácido carboxílico, monómeros funcionales de ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, β -carboxietilacrilato, ácido crotónico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico o éster monoalquílico de ácidos o anhídridos dibásicos tales como éster monoalquílico de ácido maleico se prefieren. Además, compuestos insaturados, radicalmente polimerizables con grupos fosfato o fosfonato o grupos de ácido sulfónico o sulfonato, tal como se describen en el documento WO-A 00/39181 (p. 8, 1. 13 - p. 9, 1. 19), son también adecuados como compuestos de componente d). Se prefiere particularmente ácido acrílico o ácido metacrílico; ácido acrílico es el más preferido.

- 25 Ésteres metacrílicos d) adecuados particularmente comprenden metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de octilo, metacrilato de 2-octilo, metacrilato de etilhexilo, metacrilato de nonilo, metacrilato de 2-metiloctilo, metacrilato de 2-terc-butilheptilo, metacrilato de 3-iso-propilheptilo, metacrilato de decilo, metacrilato de undecilo, metacrilato de 5-metilundecilo, 30 metacrilato de dodecilo, metacrilato de 2-metildodecilo, metacrilato de tridecilo, metacrilato de 5-metiltridecilo, metacrilato de tetradecilo, metacrilato de pentadecilo, metacrilato de hexadecilo, metacrilato de 2-metilhexadecilo, metacrilato de heptadecilo, metacrilato de 5-iso-propilheptadecilo, metacrilato de 5-etiloctadecilo, metacrilato de octadecilo, metacrilato de nonadecilo, metacrilato de eicosilo, metacrilatos de cicloalquilo tales como metacrilato de ciclopentilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 3-vinil-2-butilciclohexilo, metacrilato de cicloheptilo, metacrilato de ciclooctilo, metacrilato de bornilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo o metacrilato de isobornilo. Además, los derivados de ácido metacrílico también se pueden emplear en la forma de los nitrilos o amidas correspondientes tales como metacrilnitrilo o metacrilamida. Adicionalmente existe la posibilidad de usar otros monómeros funcionales dependiendo de la aplicación deseada, tales como diacetona metacrilamida o metacrilato de acetoacetoxietilo. Se prefieren metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de terc-butilo; metacrilato de 40 metilo, metacrilato de terc-butilo o metacrilato de butilo se prefieren particularmente.

- La fabricación de las dispersiones de poliácrlato de acuerdo con la invención se puede realizar de una manera conocida per se, tal como por medio de polimerización en emulsión. De manera conveniente, se realiza mediante un procedimiento semi-continuo en el que el agua, emulsionante y una pequeña cantidad de un iniciador, cuando sea apropiado, se cargan en primer lugar. Realizando esto, lo cargado en el material preferentemente contiene 40 a 80 45 partes en peso de agua, basándose en la cantidad total de agua, 0,1 a 1,5 partes en peso de emulsionante, basándose en la materia sólida y 0,01 al 0,3 % en peso de un iniciador, basándose en la materia sólida, donde sea apropiado, en el que las partes dadas en peso se añaden a 100,00 partes en peso. Posteriormente, se añade una pequeña cantidad de los monómeros, preferentemente 5 al 15 % en peso y el iniciador, preferentemente 0,01 al 0,3 % en peso, opcionalmente se añade al mismo tiempo, para formar una semilla interna sobre la que tienen lugar las etapas de polimerización adicionales. 50

Después los monómeros en las proporciones anteriormente mencionadas se añaden continuamente a la semilla interna y se polimerizan hasta una conversión de al menos el 95,0 % en peso, preferentemente al menos el 98,0 % en peso, más preferentemente al menos el 99,0 % en peso, lo más preferentemente al menos el 99,5 % en peso, basándose en sus respectivos pesos totales.

- 55 Normalmente, la emulsión se polimeriza a una temperatura de 30 a 100 °C, preferentemente de 50 a 90 °C.

Las dispersiones que contienen un polímero de acrilato se estabilizan por medio de emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores, entre otros. Como emulsionantes ionogénicos, son concebibles principalmente emulsionantes aniónicos. Estos pueden ser las sales alcalinas o de amonio de sulfonatos, fosfatos, fosfonatos de alquilo, arilo, o alquilarilo o compuestos con otros grupos finales aniónicos donde también se pueden localizar

unidades oligo- u óxido de polietileno entre el radical hidrocarburo y el grupo aniónico. Los ejemplos típicos son laurilsulfato de sodio, laurildiglicolsulfato de sodio, decilglicolétersulfato de sodio, éter octilfenolglucólico de sulfato de sodio o dodecilbenolsulfato de sodio.

5 Como emulsionantes no iónicos, se usan convencionalmente éteres alquilpoliglicólicos tales como productos de etoxilación de alcohol laurílico, oleílico o estearílico o de mezclas tales como alcohol de aceite de coco. Éteres alquilfenolpoliglicólicos tales como tales como productos de etoxilación de octilo o nonilfenol, diisopropilfenol, triisopropilfenol, di- o tri-terc-butilfenol son también adecuados. Además de las clases de compuestos mencionados, también se pueden emplear los productos de etoxilación de óxido de propileno.

10 Como coloides protectores adecuados se usan sustancias naturales tales como goma arábiga, almidón, alginatos o sustancias naturales modificadas tales como metil-, etil-, hidroxialquil- o carboximetil-celulosa o sustancias sintéticas tales como alcohol polivinílico o alcoholes polivinílicos modificados o polivinilpirrolidonas.

Los emulsionantes también se pueden modificar mediante una funcionalización correspondiente de manera que se copolimericen radicalmente con los monómeros (surfmer).

Además, también es posible usar mezclas de los emulsionantes anteriormente mencionados.

15 Un éster de fosfato de alquilo tal como un éster de fosfato de aductos no iónicos y polioxietileno (disponibles con el nombre de Dextrol OC® de la firma Hercules Estados Unidos) preferentemente se emplea como emulsionante. La cantidad total de emulsionante, basada en la material sólida, es 0,3 al 1,5 % en peso, preferentemente 0,3 al 1,0 % en peso.

20 La emulsión se polimeriza normalmente de 30 a 100 °C, preferentemente 50 a 90 °C. El medio de polimerización puede consistir en agua sola o y de mezclas de agua y líquidos miscibles con ella tales como metanol. Se prefiere usar agua solamente. La polimerización en emulsión se puede realizar tanto como un procedimiento en lotes como en la forma de un procedimiento semicontinuo incluyendo la operación por fases o gradiente; se prefiere el procedimiento semicontinuo. Con el procedimiento semicontinuo la polimerización se efectúa en un lecho de monómero comparablemente pequeño en el que se añaden de manera continua uno o más monómeros en forma
25 pura o emulsionada y la mayoría de los agentes auxiliares solubles en agua, por fases o en la forma de un gradiente sobre la diversa entrada de flujo separado espacialmente. El tamaño de partícula se establece por medio de la formación *in situ* de una semilla interna, ajustándose el tamaño de partícula de la semilla mediante la relación de emulsionante a monómero. También es posible controlar el tamaño de partícula cargando en una semilla externa con tamaño de partícula definido en primer lugar. La forma en que se añade el iniciador al recipiente de polimerización en el curso de la radical polimerización en emulsión acuosa conocida por los expertos en la técnica. Se puede cargar en primer lugar completamente o emplearse continuamente o en fases de acuerdo con su consumo en el curso de la polimerización en emulsión acuosa radical. En particular, esto depende de la naturaleza química del sistema iniciador así como de la temperatura de polimerización. Preferentemente una parte se carga en primer lugar y el resto se suministra a la zona de polimerización de acuerdo con el consumo.

35 Las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención se pueden fabricar mezclando la dispersión polimérica de acrilato de acuerdo con la invención con la dispersión de poliuretano o polímero de poliuretano-poliurea de acuerdo con la invención en cualquier secuencia.

Las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención se pueden emplear solas o con los agentes de unión, aditivos y mezclas conocidas en la técnica de tecnología de revestimiento y adhesivos, particularmente
40 emulsionantes y estabilizantes de luz tales como absorbentes de UV y aminas impedidas estéricamente (AIE), además antioxidantes, cargas y agentes auxiliares, por ejemplo, agentes anti sedimentación, agentes antiespumantes y/o tensioactivos, agentes de nivelación, diluyentes reactivos, agentes suavizantes, agentes neutralizantes, catalizadores, disolventes auxiliares y/o espesantes y aditivos tales como pigmentos, agentes colorantes o de enmascaramiento. También se pueden añadir resinas de pegajosidad ("agentes pegajosos"). Las
45 resinas de pegajosidad se entiende que significan todas las resinas o polímeros naturales y sintéticos que como aditivos incrementan la pegajosidad, es decir la propiedad de adhesión firme a superficies después de una presión corta, de contacto ligero. Para lograr esto, las resinas adhesivas tienen que tener una compatibilidad suficiente con los polímeros, entre otras cosas. No existe una necesidad de agentes pegajosos que ellos mismos tengan pegajosidad. Los agentes pegajosos usados comúnmente son oligómeros de terpeno, resinas petroquímicas
50 alifáticas o resinas de colofonia, entre otros.

Las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención son adecuadas para la unión de cualesquiera substratos tales como materiales de papel, cartón, madera, textiles, metal, cuero, vidrio o minerales. De manera adicional, las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención son adecuadas para la unión adhesiva de materiales de caucho tales como cauchos naturales y sintéticos, diversos materiales sintéticos tales como poliuretanos, acetato de
55 polivinilo o cloruro de polivinilo.

Las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención después de la activación por calor a temperaturas mayores que 50 °C tengan una adhesividad sensible a presión que es particularmente ventajoso para el uso como "capa adhesiva de etiqueta sin papel soporte". Además, las capas adhesivas hechas de las composiciones

adhesivas de acuerdo con la invención hasta 50 °C no muestran pegajosidad o una tendencia al bloqueo, incluso no a presiones de enrollamiento altas. De esta forma, son posibles etiquetas sin papel de liberación o película de liberación, particularmente en la forma de grandes rollos para aplicaciones industriales. De manera adicional, las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención muestran particularmente alto valor adhesivo; y la pegajosidad es en un gran grado independiente del espesor de la capa de la capa adhesiva. Esto es porque las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención preferentemente se usan para la fabricación de etiquetas sin una capa de liberación (etiquetas sin papel soporte).

La capa adhesiva que contiene las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención a temperaturas ≤ 50 °C es no bloqueante. Un polímero es no bloqueante cuando no fluye sobre una superficie de sustrato incluso sometido a presión y de esta manera no lo puede humedecer. Las propiedades no bloqueantes se pueden detectar mediante la determinación de la pegajosidad (cualidad de pegajoso). Con una capa de polímero no bloqueante, la cualidad de pegajoso es $\leq 0,5$ N/mm².

Las capas adhesivas hechas de las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención son preferentemente transparentes y sustancialmente incoloras.

La presente invención también se refiere a formaciones planas que contienen una capa adhesiva activada por calor así como un sustrato, conteniendo la capa adhesiva la composición adhesiva de acuerdo con la invención.

Sustratos adecuados son hojas de material de papel, aluminio o materiales plásticos tales como hojas de poliéster, polipropileno, polietileno, poliacetato, polilactida o celofán. El sustrato puede estar impreso en un lado o ambos lados. Preferentemente, las formaciones planas son etiquetas, más preferentemente etiquetas sin un papel o película de liberación ("etiquetas sin papel soporte"). La composición adhesiva también se puede usar como una denominada laca de termosellado.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación de las formaciones planas de acuerdo con la invención, aplicándose la capa adhesiva al sustrato con un espesor de capa de 10 a 50 μ m, preferentemente de 20 a 30 μ m. La aplicación del adhesivo se puede efectuar por ejemplo mediante pulverización, con rodillos planos, rodillos de fotograbado, rodillos de pantalla, en serigrafía, también serigrafía rotatoria y con distribuidor de cuchilla limpiadora, cuchilla limpiadora en cámara o cuchilla limpiadora rotatoria. El adhesivo también se puede aplicar mediante fusión sobre las hojas de película, permitiendo que se logren altas tasas de revestimiento.

Otra materia objetivo es un procedimiento para la aplicación de la formación plana de acuerdo con la invención sobre un objeto, calentándose la formación plana hasta una temperatura ≥ 50 °C en primer lugar y aplicándose posteriormente al objeto.

Además, es posible para el objeto, preferentemente su superficie, que se caliente hasta una temperatura ≥ 50 °C en primer lugar y a la formación plana se aplique posteriormente.

También es posible para la formación plana y el objeto, preferentemente su superficie, que se calienten por separado la una del otro hasta una temperatura ≥ 50 °C en primer lugar y para que la formación plana se aplique al objeto posteriormente.

Estos objetos pueden ser receptáculos de envasado tales como cajas de cartón, botes, botellas o bolsas de plástico. Los objetos preferidos son botellas y bolsas de plástico; las botellas de vidrio se prefieren particularmente.

Ejemplos

Procedimientos

Determinación de la temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea T_g se determina por CBD (Calorimetría de Barrido Diferencial) de acuerdo con la DIN 65467. Con este principio de medición, la sustancia de ensayo y la sustancia de referencia inerte se calientan en una celda de medición gemela de manera que ambas siempre tienen la misma temperatura. Los cambios físicos o químicos en la sustancia de ensayo cambian la morfología de la muestra que normalmente está relacionada con una diferencia de temperatura de la referencia. Esta diferencia de temperatura está compensada por la energía eléctrica adicional que se mide y es una medición del flujo de calor. Durante la medición entera, la sustancia de ensayo y la de referencia se someten al mismo programa de temperatura/tiempo.

El instrumento de medida es un calorímetro CBD-7 de Perkin-Elmer. La calibración de la temperatura se efectúa por medio de las temperaturas de aparición de la fusión de indio y plomo, la calibración del tono de calor por medio de la integral de la superficie de fusión de indio.

Aproximadamente 10 mg de la sustancia de ensayo se cargan en un crisol de CBD y se compactan con un punzón en él; el crisol se cierra herméticamente con una tapa.

Se lleva a cabo el calentamiento tres veces consecutivamente en el intervalo de temperatura entre -100 °C hasta las

temperaturas finales de +80 °C en el primer calentamiento y +150 °C en el segundo y tercer calentamientos. La velocidad de calentamiento es 20 K/min, la velocidad de enfriamiento es 320 K/min. El gas de purgado de la celda es helio (30 ml/min); el enfriamiento de la celda se lleva a cabo con nitrógeno líquido.

- 5 La temperatura de transición vítrea se evalúa de acuerdo con el documento DIN 51005 colocando tangentes a la curva de medición de CBD y es la temperatura a la mitad de la altura de la transición vítrea después del tercer calentamiento.

Fabricación de las películas adhesivas

- 10 Las mezclas de las dispersiones se vierten en una bandeja de Teflón de manera que se producen las películas adhesivas con un espesor de aproximadamente 2 mm (suposición: densidad de las dispersiones = 1 g/cm³). Las dispersiones vertidas se secan a 23 °C/50 % de humedad relativa durante 1 semana. Las películas adhesivas después se usan determinando los datos de módulo de almacenamiento y de pérdida.

Determinación de módulos de almacenamiento y de pérdida

- 15 El módulo de almacenamiento y de pérdida se determina por medio de geometría oscilante de acuerdo con ASTM D 4440-08 con un reómetro rotacional Rheometrics ARES. Con este principio de medición la placa de medición superior y la inferior se ponen conjuntamente de antemano en contacto con el fin de calibrar la posición de las placas de medición a una distancia de separación igual a cero. Una muestra circular, con el mismo diámetro que el diámetro de la placa de medición se perfora fuera de la dispersión seca. La muestra se aplica entre las placas de medición; las placas de medición se ponen en contacto conjuntamente hasta la altura de la muestra y se atemperan durante 10 minutos. Posteriormente, la distancia de las placas se reduce de manera que se produce una fuerza normal de 10 N máximo y 2 N mínimo. El material que posiblemente sobresale más allá de las placas de medición se retira con una cuchilla. La medición de oscilación se inicia a 100 rad/s. Posteriormente, la frecuencia de medición se reduce en las etapas de 3 mediciones cada diez días hasta 0,01 rad/s. La deformación de la oscilación tiene una amplitud de arista del 0,6 % al 2 %. Para la medición a una temperatura de medición constante, el software del dispositivo calcula el módulo de almacenamiento y de pérdida para cada frecuencia de medición de par de fuerza, la diferencia entre tensión y deformación y la geometría de la placa.
- 25

Determinación del diámetro de las partículas

El tamaño medio de partícula (APS) se determinó mediante espectroscopia de correlación por láser (aparato: Malvern Zetasizer 1000, Malvern Instruments LTD) y se proporcionan los promedios Z.

Determinación del contenido en materia sólida (CMS)

- 30 El contenido en materia sólida se determinó de acuerdo con el documento DIN-EN ISO 3251.

Los pesos moleculares medios ponderados P_m se determinaron mediante CPG (Cromatografía de Permeación de Gel):

Aparato: Hewlett Packard 1100 serie II con detector de índice de refracción

Instalación del calentamiento de la columna: VDS-Optilab Jetstream 2 Plus

- 35 Columnas: 1. PSS HEMA 40; 50 x 7,8 mm; Servicios Estándar de Polímero
2. Suprema 1000; 300 x 7,8 mm; Servicios Estándar de Polímero
3. PSS HEMA 300; 300 x 7,8 mm; Servicios Estándar de Polímero
4. PSS HEMA 40; 300 x 7,8 mm; Servicios Estándar de Polímero
5. PSS HEMA 40; 300 x 7,8 mm; Servicios Estándar de Polímero

- 40 Fase móvil: dimetilacetamida

Condiciones: caudal 0,6 ml/min; presión 11.000 kPa (110 bar); temperatura 30 °C

Estándar: PSS Servicio Estándar de Polímero GmbH, Mainz; Alemania Fabricación de los polímeros de acrilato

Productos químicos:

Ácido acrílico (ACS), CAS 79-10-7, Aldrich, DE

- 45 Metacrilato de metilo (MMA), CAS 80-62-6, Aldrich, DE

Estireno (S), CAS 100-42-5, Aldrich, DE

N-butilacrilato (BA), CAS 141-32-2, Aldrich, DDE

Butilmetacrilato (BMA), CAS 97-88-1, Aldrich, DE

Persulfato de amonio (APS), CAS 7727-54-0, Aldrich, DE

Emulsionante Tannemul® 951 (E951), CAS 68610-22-0, Tanatex, DE

5 N-dodecilmercaptano, CAS 112-55-0, Aldrich, DE

Especificación de la síntesis general:

En un reactor de vidrio de 3 l con calentamiento y enfriamiento controlado y un motor agitador, en una atmósfera de nitrógeno, se carga primero agua junto con la cantidad de emulsionante correspondiente E1. Posteriormente, la solución se calienta hasta la temperatura dada. Después de alcanzar la temperatura de polimerización, se añaden la mezcla de monómeros M1 y la mezcla iniciadora W1 para la preparación de la semilla interna por medio de una bomba dosificadora en 30 min. Después de esto, se añaden la mezcla de monómeros M2 y la solución acuosa W2 a la temperatura correspondiente en 240 min. Inmediatamente después de que se completan las adiciones M2 y W2, se añade la solución acuosa W3 para la activación posterior en 60 min.; la dispersión continúa en agitación durante 60 minutos y posteriormente se enfría. Estableciendo el pH a 7, la cantidad correspondiente de solución amoniacal (W4) se añade lentamente en gotas y la dispersión terminada se descarga a través de un filtro de 125 mm.

Ejemplo		1	2	3	4	5
Carga en primer lugar (E1)	Emulsionante Tannemul 951 (21,5 %)	0	28	28	28	28
	Emulsogen APS 100	10	0	0	0	0
	Dextrol OC 40	5,5	0	0	0	0
	E-agua	700	678	678	678	678
	Amóniaco	0,65	0	0	0	0
M1	Metacrilato de metilo	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
	Acrilato de butilo	15	20	20	20	20
	Estireno	30	60	60	60	60
W1	Persulfato de amonio	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	E-agua	70	70	70	70	70
M2	Metacrilato de metilo	85	180	255	85	180
	Acrilato de butilo	205	105	30	200	105
	Metacrilato de butilo	55	55	55	55	55
	Estireno	625	595	595	595	595
	Dimetacrilato de 1,6-hexandiol	5	0	0	0	0
	Ácido acrílico	29	29	29	29	29
	n-dodecil mercaptano	0	5,4	5,4	21,85	21,9
W2	Persulfato de amonio	4,3	4,25	4,25	4,3	4,3
	Dextrol OC 40	5,5	0	0	0	0
	Emulsionante 951 (21,5 %)	0	27,5	27,5	28,5	28,5
	Amóniaco (33 %)	1,5	0	0	0	0
	E-agua	600	575	575	595	575

(continuación)

Ejemplo		1	2	3	4	5
W3	Persulfato de amonio	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
	E-agua	70	70	70	70	70
W4	Amoníaco (33 %)	11,5	7,63	7,63	9,28	7,8
	E-agua	23,5	16,5	16,5	18	18,5
Temperatura / °C		80	80	80	80	80
Tg / °C		65	77	91,5	52	70
FSG / %		42	42	42	42	42
pH		8	7	7	7	7
MTG / nm		105	102	103	106	103
Visco / mPa·s (D = 45,3 s⁻¹)		64	21	22	27	25
Tab. 1: Recetas para la fabricación de las dispersiones de poliacrilato						

Fabricación de la dispersión de poliuretano o poliuretano-poliurea:

Poliéster diol: Baycoll® AD 2047, Bayer MaterialScience AG, Alemania

Ejemplo 6:

- 5 486,25 g de poliéster Baycoll® AD 2047 se deshidrataron durante 1 hora a 100 °C y 1,5 kPa (15 mbar). A 60 °C se añadieron 80,52 g de Desmodur® I (1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano). La mezcla se agitó a 90 °C hasta que se alcanzó un contenido en isocianato de 1,80. La mezcla de reacción se disolvió en 850 g de acetona y cuando se realiza esto se enfrió hasta 50 °C. Se añadió una solución de 9,62 g de sal sódica de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico y 8,20 g de dietanolamina en 170 g de agua a la solución homogénea, con fuerte agitación. Después de 30 minutos de agitación, la mezcla se dispersó a 50 °C en 20 minutos mediante la
- 10 adición de 715 g de agua. Después de la separación de la acetona por destilación, se obtuvo una dispersión de poliuretano-poliurea, sin disolvente, acuosa con un contenido en materia sólida del 40,1 % en peso, un tamaño medio de partícula de la fase dispersa de 250 nm y un pH de 6,7. La temperatura de transición vítrea Tg era +2 °C y el peso molecular medio ponderado Pm era 35.500 g/mol.

Composiciones / mezclas adhesivas

N.º de serie	Partes en peso de las dispersiones (ejemplo)					
	N.º 1	N.º 2	N.º 3	N.º 4	N.º 5	N.º 6
1	50	-	-	-	-	50
2	40	-	-	-	-	60
3	30	-	-	-	-	70
4	-	50	-	-	-	50
5	-	40	-	-	-	60
6	-	30	-	-	-	70
7	-	-	40	-	-	60
8	-	-	30	-	-	70
9	-	-	20	-	-	80
10	-	-	10	-	-	90

(continuación)

N.º de serie	Partes en peso de las dispersiones (ejemplo)					
	N.º 1	N.º 2	N.º 3	N.º 4	N.º 5	N.º 6
11	-	-	-	50	7-	50
12	-	-	-	40	-	60
13	-	-	-	30	-	70
14	-	-	-	-	50	50
15	-	-	-	-	40	60
16	-	-	-	-	30	70

Resultados de ensayo:

N.º de serie	50 °C		70 °C		90 °C	
	G' / G''	G' @ 1 rad/s [Pa]	G' / G''	G' @ 1 rad/s [Pa]	G' / G''	G' @ 1 rad/s [Pa]
1	G' > G''	6,5E7	40 rad/s	4,3E5	10 rad/s	9,6E4
2	G' > G''	3,4E7	50 rad/s	3,1E5	20 rad/s	1,5E5
3	G' > G''	1,5E7	30 rad/s	1,9E5	40 rad/s	3,6E4
4	G' > G''	1,3E7	G' > G''	9,9E6	G'' > G'	9,8E4
5	G' > G''	5,8E6	G' > G''	2,5E6	G'' > G'	1,1E5
6	G' > G''	1,7E6	G' > G''	4,5E5	G'' > G'	6,2E4
7	G' > G''	2,3E7	G' > G''	1,4E7	5 rad/s	1,2E6
8	G' > G''	1,2E7	G' > G''	4,2E6	15 rad/s	2,9E5
9	G' > G''	1,8E6	G' > G''	4,8E5	40 rad/s	5,0E4
10	G'' > G'	1,4E5	10 rad/s	4,8E4	50 rad/s	5,3E4
11	G' > G''	1,6E7	G'' > G'	1,1E5	G'' > G'	1,2E4
12	G' > G''	7,4E6	G'' > G'	1,3E5	G'' > G'	1,6E4
13	G' > G''	1,4E6	G'' > G'	1,0E5	G'' > G'	1,4E4
14	G' > G''	7,4E6	5 rad/s	1,2E6	G'' > G'	6,8E4
15	G' > G''	1,0E7	8 rad/s	8,9E5	G'' > G'	6,0E4
16	G' > G''	6,8E6	5 rad/s	8,6E5	G'' > G'	7,1E4

G' > G'' significa: en el intervalo de frecuencia entre 1 rad/s y 100 rad/s el módulo de almacenamiento G' es siempre más alto que el módulo de pérdida G''.

G' < G'' significa: en el intervalo de frecuencia entre 1 rad/s y 100 rad/s el módulo de almacenamiento G' es siempre más bajo que el módulo de pérdida G''.

Todos los datos en rad/s significan que el módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' tienen el mismo valor a esta frecuencia. A una frecuencia más alta el módulo de almacenamiento G' es más alto que el módulo de pérdida; a una frecuencia más baja el módulo de almacenamiento G' es menor que el módulo de pérdida G''.

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva acuosa que contiene al menos un polímero de acrilato que tiene una Tg en el intervalo entre 50 °C y 90 °C y al menos un poliuretano o un polímero de poliuretano-poliurea amorfo con una temperatura de transición vítrea en el intervalo entre -50 °C y 10 °C, determinándose la temperatura de transición vítrea por medio de una medición de CBD de acuerdo con la DIN 65467 a una velocidad de calentamiento de 20 K/min.
2. Composición adhesiva acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el polímero de acrilato tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo entre 50 °C y 80 °C.
3. Composición adhesiva acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el poliuretano o el polímero de poliuretano-poliurea amorfo tienen una temperatura de transición vítrea en el intervalo entre -50 °C y +5 °C.
4. Composición adhesiva acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el poliuretano o el polímero de poliuretano-poliurea tienen un peso molecular ponderado medio Pm en el intervalo entre 15.000 y 150.000 g/mol.
5. Composición adhesiva acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el poliuretano o el polímero de poliuretano-poliurea en la dispersión tiene un diámetro medio de partícula en el intervalo entre 30 y 400 nm.
6. Composición adhesiva acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el polímero de acrilato tiene un peso molecular ponderado medio Pm en el intervalo entre 10^3 y 10^6 g/mol.
7. Composición adhesiva acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el polímero de acrilato tiene un diámetro medio de partícula en el intervalo entre 40 y 200 nm.
8. Uso de la composición adhesiva acuosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 7 para la fabricación de capas adhesivas activadas por calor sobre sustratos.
9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** las capas adhesivas activadas por calor a 50 °C tienen un módulo de almacenamiento G' a 1 rad/s de entre $1 \cdot 10^5$ Pa y $1 \cdot 10^8$ Pa.
10. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** las capas adhesivas activadas por calor a 70 °C tienen un módulo de almacenamiento G' a 1 rad/s de entre $1 \cdot 10^4$ Pa y $1 \cdot 10^7$ Pa.
11. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** las capas adhesivas activadas por calor a 90 °C tienen un módulo de almacenamiento G' a 1 rad/s de entre $1 \cdot 10^3$ Pa y $1 \cdot 10^6$ Pa.
12. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** los sustratos se seleccionan entre papel, cartón, madera, textiles, metal, cuero, materiales minerales, cauchos naturales o sintéticos o materiales sintéticos.
13. Formación plana, que comprende una capa adhesiva activada por calor conjuntamente con un sustrato, **caracterizada por que** la capa adhesiva contiene la composición adhesiva acuosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 7.
14. Formación plana de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizada por que** el sustrato es papel o una hoja de plástico sobre la que opcionalmente se puede imprimir en una cara o en ambas caras.
15. Formación plana de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizada por que** es una etiqueta.
16. Formación plana de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizada por que** es una etiqueta sin un papel o una película de liberación ("etiqueta sin papel soporte").
17. Procedimiento para la fabricación de las formaciones planas de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** la capa adhesiva se aplica al sustrato con un espesor de capa de 10 a 50 µm.
18. Procedimiento para la aplicación a un objeto de la formación plana de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 13 a 17, **caracterizado por que** la formación plana se calienta primero a una temperatura ≥ 50 °C y posteriormente se aplica al objeto.
19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, **caracterizado por que** el objeto se calienta primero hasta una temperatura ≥ 50 °C y posteriormente se aplica la formación plana.
20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, **caracterizado por que** la formación plana y el objeto por separado uno del otro se calientan primero a una temperatura ≥ 50 °C y posteriormente la formación plana se aplica sobre el objeto.

21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, **caracterizado por que** el objeto está seleccionado del grupo de cajas de cartón, botes, botellas o bolsas de plástico.